



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**TEEMU SALMI**  
**PSEUDOPOTENTIALIEN KÄYTTÖ POLKUINTEGRAALI-  
MONTE CARLO -SIMULOINNEISSA**

Diplomityö

Tarkastaja: Prof. Tapio Rantala  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Teknis-luonnontieteellisen tiedekunnan  
tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 1.3.2017

# TIIVISTELMÄ

**TEEMU SALMI:** Pseudopotentiaalien käyttö polkuintegraali-Monte Carlo -simuloinneissa

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 29 sivua, 3 liitesivua

Toukokuu 2017

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Prof. Tapio Rantala

Avainsanat: Pseudopotentiaali, Monte Carlo

Tässä työssä testataan laskennallista mallia, jolla on tarkoitus vähentää polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmän (PIMC) vaatimia laskentaresursseja. Käytetyssä mallissa atomien sisäelektronit korvataan efektiivisellä pseudopotentiaalifunktiolla ja ainoastaan valenssielektronit “osallistuvat” simulointiin. Parhaassa tapauksessa, eli radonatomien kohdalla elektronien määrä saadaan laskettua 86:sta kahdeksaan. Mallia testataan laskemalla jaksojen 2–6 pääryhmien alkuaineiden atomien elektroniset energiat ja vertaamalla niitä korkean tason *ab initio* -laskujen tuloksiin. Lisäksi näille kaikille atomeille lasketaan myös ionisaatioenergiat joita verrataan kokeellisiin tuloksiin. Lopuksi optimoidaan vielä joidenkin kaksiatomisten molekyylien rakenne ja lasketaan dissosiaatioenergia, joita jälleen verrataan *ab initio* -laskujen tuloksiin. Vastaavuus on pääasiassa hyvä, mikä antaa lupauksia mallin hyödyllisyydestä ja avaa mahdollisuuksia jatkotutkimukselle.

## ABSTRACT

**TEEMU SALMI:** Pseudopotentials in Path Integral Monte Carlo Simulations  
Tampere University of Technology  
Master of Science Thesis, 29 pages, 3 Appendix pages  
May 2017  
Master's Degree Programme in Science and Engineering  
Major: Advanced engineering physics  
Examiner: Prof. Tapio Rantala  
Keywords: Pseudopotential, Monte Carlo

This computational study combines the path integral Monte Carlo method (PIMC) with effective pseudopotentials. The aim of the investigation is to decrease the computational cost of PIMC. The core electrons in atoms are replaced with a pseudopotential function. Thus, only the valence electrons are included in the simulations. In the best case scenario the number of electrons in a radon atom (86) can be lowered down to eight. The model is tested by calculating the electronic energies of the atoms of the main group elements that belong to periods 2–6. These energies are compared with a high level *ab initio* results. The first ionization energies of the atoms are also calculated and these are compared with experiments. Finally, the structures of some diatomic molecules are calculated, and the bond lengths and dissociation energies are compared with *ab initio* calculations. The results are mostly in good agreement with the references and this study is a promising beginning for future research.

## ALKUSANAT

Kirjoittamisessa vaikeinta on aloittaminen ja toiseksi vaikeinta lopettaminen. Saa-tuani tutkimukseni valmiiksi aloitin kokopäiväsen opettajantyön. Työn ohella kirjoitin tätä diplomityötä, joka on vihdoin valmis. Fysiikan ja kemian opettaminen peruskoulussa antoi minulle uudenlaista perspektiiviä tutkimuksen tekemiseen ja varsinkin tutkimustulosten julkaisemiseen. Tämä siirtymä yliopistosta peruskouluun näkyy myös kirjoituksessani.

Pseudopotentiaali oli minulle ennalta tuttu käsite *ab initio* -laskuista. Idea tähän työhön syntyi keskustellessani Tapion kanssa hänen ryhmänsä tutkimuksesta. Pohdin sitä miten laskentaresursseja hukataan laskemalla jokainen elektroni, vaikka vain osa niistä on tärkeitä. Tiesin, että pseudopotentiaalit ovat laajassa käytössä *ab initio* -yhteisössä. Kuitenkaan PIMC-menetelmää ei oltu aiemmin yhdistetty niihin ja tämä tuntui kokeilimisen arvoiselta idealta.

Käytin laskuissa ryhmässä vuosien saatossa kirjoitettua PIMC-ohjelmaa. Tutkimukseni kannalta kyseessä oli ns. musta laatikko -ohjelma. Oma kontribuutioni ohjelman kehitykseen oli pseudopotentiaalifunktion lisääminen.

Kiitän Tapio Rantalaa hyödyllisistä keskusteluista ja loputtomasta kiinnostuksesta työni suhteen. Juha Tiuhonen auttoi minua käytännön tekemisestä ja jaksoi aina neuvoa ja ohjata ohjelmaa ja menetelmää koskevissa asioissa. Ja vastailla kysymyksiini. Suurkiitos siitä. Kolmantena kiitän Ilkka Kylänpäätä työni ohjaamisesta ja ongelmieni ratkaisemisesta. Kiitos myös kaikille kolmelle diplomityöni käsikirjoituksen kommentoinnista ja parannusehdotuksista.

Teemu Salmi

Helsingissä 23. toukokuuta 2017

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Atomin rakenne . . . . .	3
2.1 Bohrin atomimalli . . . . .	3
2.2 Kvanttimekaniikan vetyatomi . . . . .	4
2.3 Monielektroninen atomi . . . . .	6
3. Kemiaallinen sidos . . . . .	8
3.1 Ionisidos . . . . .	8
3.2 Miten metalliatomit sitoutuvat toisiinsa? . . . . .	9
3.3 Kovalenttinen sidos . . . . .	9
4. Kohti suurempia systeemejä . . . . .	10
4.1 Born–Oppenheimer-approksimaatio . . . . .	10
4.2 <i>Ab initio</i> -menetelmät . . . . .	11
4.2.1 Tiheysfunktionaaliteoria . . . . .	13
4.3 Polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmä . . . . .	13
4.3.1 Tiheysoperaattori . . . . .	13
4.3.2 Metropolis Monte Carlo -algoritmi . . . . .	14
4.3.3 Polkuintegraalin primitiiviapproksimaatio . . . . .	15
5. Pseudopotentiaalit . . . . .	17
6. Sovellutukset . . . . .	22
6.1 Atomit . . . . .	22
6.1.1 Pääryhmät 1 ja 2 . . . . .	22
6.1.2 Pääryhmät 13–18 . . . . .	24
6.2 Kaksiatomiset molekyylit . . . . .	25
7. Yhteenveto . . . . .	27
Lähteet . . . . .	28
LIITE A. Atomien energiat sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat . . . . .	30

# KUVALUETTELO

2.1	a) Vedyinkaltaisen ja b) monielektronisen atomin energiatasokaavio. Jokaiselle tilalle mahtuu kaksi elektronia, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ . . . . .	7
5.1	Havainnekuva pseudopotentialista. Katkaisusäteen $r_c$ ulkopuolella pseudopotentiali vastaa Coulombin potentialiaa. Tällöin myös pseudopotentialin ja Coulombin potentialin avulla ratkaistut aaltofunktiot ovat yhteneviä. . . . .	18
5.2	Tässä työssä käytettyjen alkalimetallien pseudopotentialien lokaalisat. . . . .	19
5.3	Litiumin pseudopotentialin lokaaliosa ( $V_{loc}$ ), lokaaliosa + $s$ -projektio ( $V_{pp}$ ) ja Coulombin potentiali, jossa $Z = 1$ . . . . .	20
5.4	Rikin pseudopotentialin lokaaliosa ( $S_{loc}$ ), lokaaliosa + $s$ -projektio ( $S_s$ ) ja lokaaliosa + $p$ -projektio ( $S_p$ ). . . . .	20
6.1	Tässä työssä laskettujen ja referenssilaskujen [24] atomien elektronisten energioiden erotukset. . . . .	23
6.2	Tässä työssä laskettujen ja referenssilaskujen [25] atomien ensimmäisten ionisaatioenergioiden erotukset. Kuvasta puuttuu fluori (56,998 eV), kloori (15,359), jodi (−10,723) ja astatiini (kokeellinen tieto puuttuu). . . . .	23
6.3	$Li_2$ -dimeerin potentialienergiapinta PIMC-pp- HF/aug-cc-pVTZ- ja CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-menetelmillä laskettuna. Kullakin menetelmällä saatua alinta (optimoitua) energiaa on käytetty energian nollatasona. . . . .	26

# TAULUKKOLUETTELO

2.1	Vedynkaltaisten atomien elektronien kvanttilukujen mahdolliset arvot	6
6.1	Tässä työssä lasketut kaksiatomisten molekyylien dissosiaatioenergiat sekä sidospituudet. Referenssitulokset on laskettu CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-menetelmällä. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ ja sidospituudet yksikössä $\text{\AA}$ ( $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). . . . .	25
1	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) alkalimetalleille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	30
2	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) maa-alkalimetalleille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	30
3	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) booriryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	30
4	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) hiiliiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	31
5	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) typpiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	31
6	Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) happiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä $eV$ . . . . .	31

- 7 Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatio-energiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) halogeeneille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä  $eV$ . \*Radioaktiivinen alkuaine, jonka pitkäikäisimmän isotoopin  $^{210}\text{At}$  puoliintumisaika on 8,3 h.[26] Ionisaatioenergiaa ei ole mitattu. 31
- 8 Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatio-energiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) jalokaasuille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä  $eV$ . . . . . 32



# LYHENTEET JA MERKINNÄT

AVTZ,	<i>ab initio</i> -laskuissa käytettävä kantajoukko
aug-cc-pVTZ	
CCSD(T)	Coupled cluster -menetelmä
PIMC	Polkuintegraali-Monte Carlo
PIMC-pp	Polkuintegraali-Monte Carlo, jossa sisäelektronit on korvattu pseudopotentiaalilla
$E$	energia
$E_1$	ensimmäinen ionisaatioenergia
$e$	alkeisvaraus
$\mathbf{F}$	voima
$\hat{H}$	Hamiltonin operaattori
$h, \hbar = \frac{h}{2\pi}$	Planckin vakio
$l$	liikemäärämomenttikvanttiluku
$M$	Trotterin luku
$m$	massa
$m_l$	magneettinen kvanttiluku
$m_s$	spin-kvanttiluku
$n$	pääkvanttiluku
$Q$	sähkövaraus
$q$	systemin partitiofunktio
$\mathbf{R}$	vektori, joka sisältää kaikkien hiukkasten paikat
$R_\infty$	Rydbergin vakio
$r_{ij}$	hiukkasten $i$ ja $j$ välinen etäisyys
$\hat{T}$	liike-energiaoperaattori
$\hat{\mathcal{T}}$	viritysoperaattori
$t$	aika
$\hat{U}$	aikaevoluutio-operaattori
$V$	potentiaalienergiafunktio
$\hat{V}$	potentiaalienergiaoperaattori
$V_{\text{loc}}$	pseudopotentiaalın lokaaliosa
$\hat{v}_{\text{HF}}(i)$	Muiden elektronien elektroniin $i$ kohdistama keskimääräinen potentiaali
$Z$	alkuaineen järjestysluku
$\beta$	imaginääriaika
$\varepsilon$	tyhjiön permittiivisyys
$\theta$	aaltofunktion ajasta riippuva osa

$\vartheta$	pallokoordinaattien kulmamuuttuja
$\mu$	redusoitu massa
$\rho$	tiheysmatriisi
$\tau$	imaginäärinen aika-askel
$\varphi$	pallokoordinaattien kulmamuuttuja
$\chi$	yhden elektronin spin-orbitaali
$\Psi$	ajasta ja paikasta riippuva aaltofunktio
$\psi$	aaltofunktion paikasta riippuva osa
$\nabla^2$	Laplacen operaattori

# 1. JOHDANTO

Vuonna 1965 Gordon Moore esitti havainnon, että transistorien määrä mikrosirussa kaksinkertaistuu vuoden välein. [1] Myöhemmin tarkentui, että tuplaantumiseen kuluukin kaksi vuotta. Joka tapauksessa transistorien määrä ja siten myös tietokoneiden laskentateho kasvaa eksponentiaalisesti. Tämä tunnetaan Mooren lakina. Kasvu on jatkunut jo yli 50 vuotta. Vasta viime aikoina on esitetty, ettei Mooren laki pätsi enää 2020-luvulla, mutta meidän pitää odottaa vielä muutama vuosi nähdäksemme kumoutuuko laki, vai jatkuuko kasvu eksponentiaalisena.

Prosessorien laskentatehon kasvu on näkynyt myös laskennallisten tieteiden kehittymisenä. Laskentatehon kasvu avaa mahdollisuuksia yhä suurempien ja suurempien systeemien tutkimiseen. Toisaalta myös laskentamenetelmien kehittyminen lisää mahdollisuuksia. Tässä työssä otetaan ensimmäisiä hapuilevia askelia kahden jo pitkään tunnetun teorian yhdistämisessä. Vuonna 1953 Nicholas Metropolis kollegoineen julkaisi artikkelin *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines* [2], jossa käytettiin satunnaislukuja termodynamiikan ongelmien ratkaisemiseen. Tästä sai alkunsa (ainakin nimellisesti) Monte Carlo -menetelmänä tunnettu laskennallisen fysiikan mallinnusmenetelmä. Vielä tätä aikaisemmin, vuonna 1934, Hans Hellmann julkaisi tutkimuksen, jossa hän korvasi osan elektroneista efektiivisellä potentiaalfunktiolla. [3] Tämä helpotti ja nopeutti systeemin muiden osien laskennallista käsittelyä. Tästä sai alkunsa pseudopotentiaaleina tunnettujen funktioiden kehitys. Nykyisin pseudopotentiaalit ovat laajassa käytössä ja niillä on mahdollista saavuttaa erittäin hyviä tuloksia. [3]

Nykyisin Monte Carlo -menetelmiä on jakautunut useaan eri tyyppiin, joita yhdistää satunnaislukujen käyttö. Tässä työssä yhdistetään polkuintegraali Monte Carlo -menetelmä (PIMC) ja pseudopotentiaalit. Laskuissa keskitytään lähinnä pääryhmien alkuaineiden atomien tutkimiseen. Jaksojen 2–6 alkuaineiden atomien sisäelektronit korvattiin pseudopotentiaaleilla. Tämän jälkeen laskettiin atomien energiat sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat PIMC-menetelmällä. Atomien energioita verrattiin Coupled Cluster -menetelmällä laskettuihin energioihin ja ionisaatioenergioita kokeellisiin mittaustuloksiin. Lisäksi testattiin menetelmää laskemalla sidospituedet sekä sidosenrgiat joillekin kaksiatomisille molekyyille. Tulokset vaikuttavat

pääosin lupaavilta, joskin menetelmän kehitys vaatii edelleen lisätutkimusta.

## 2. ATOMIN RAKENNE

Rutherfordin koe osoitti, että atomissa on raskas, positiivisesti varattu ydin, jonka ympärillä on negatiivisesti varattuja keveitä elektroneja. [4] Elektronin varaus saatiin mitattua ja sen suuruus on  $1,602 \times 10^{-19}$  C. Tämä on pienin mahdollinen varaus, joka luonnossa esiintyy vapaana ja sitä kutsutaankin nimellä *alkeisvaraus* ja merkitään symbolilla  $e$  (tällöin elektronin varaus on  $-e$ ). Ytimen varauksen osoitettiin olevan alkeisvarauksen moninkerta eli

$$Q = Ze, \quad Z \in \mathbb{N}.$$

Tämä kokonaislukukerroin,  $Z$ , määrää sen minkä alkuaineen ydin on kyseessä ja sitä kutsutaan alkuaineen järjestysluvuksi. Jos atomi on sähköisesti neutraali, on atomissa myös  $Z$  kappaletta elektroneita.

### 2.1 Bohrin atomimalli

Klassinen mekaniikka kuvaa kappaleiden liikettä. Kun systeemin alkutila ja potentiaalifunktio tunnetaan, voidaan ratkaista liikeyhtälö [5]

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}}{m} = -\frac{\nabla V}{m}, \quad (2.1)$$

joka kertoo tarkasti miten systeemi kehittyy milläkin ajanhetkellä. Kahden varatun kappaleen välillä vallitsee sähköstaattinen potentiaali, jonka suuruus riippuu kappaleiden varauksista ( $Q_i$ ) sekä niiden välisestä etäisyydestä ( $r_{12}$ )

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r_{12}}, \quad (2.2)$$

jossa  $\epsilon$  on väliaineen permittiivisyys. Atomien tapauksessa sille käytetään arvoa  $\epsilon = \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$ , joka on tyhjiön permittiivisyys. Potentiaalin muoto on sama kuin gravitaatiopotentiaalilla, ja ratkaisemalla liikeyhtälö saadaankin ympyrä- ja ellipsiratoja. Näin ollen vetyatomin elektroni siis kiertää ydintä säännöllistä rataa pitkin. Mallin heikkoudeksi osoittautui kuitenkin havainto, jonka mukaan kiihtyvässä liikkeessä oleva varattu hiukkanen menettää energiaansa säteilemällä. Näin

ollen elektroni ei pystyisi kiertämään ydintä, vaan se syöksyisi kohti ydintä spiraalin muotoista rataa pitkin, eikä atomi olisi vakaa. Niels Bohr ehdotti, että olisi olemassa tiettyjä sallittuja ympyräratoja, joita pitkin liikkuva elektroni ei säteilisikään energiaansa pois. Bohrin oletus vakaista radoista perustui Max Planckin kvanttiteoriaan, jonka mukaan energia voi saada vain tiettyjä arvoja. Bohrin atomimalli onnistui tuottamaan kaavan vedyn spektriviivojen energioille

$$E_{f \leftarrow i} = hcR_{\infty} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (2.3)$$

jossa  $h$  on Planckin vakio,  $c$  valon nopeus,  $m_e$  elektronin massa. Spektrissä näkyvät fotonit syntyvät, kun elektroni siirtyy korkeammalta tilalta,  $n_i$ , alemmalle tilalle,  $n_f$ .

Bohrin atomimallissa oli myös selkeitä heikkouksia, joiden vuoksi sitä ei voitu hyväksyä päteväksi selitykseksi atomille. Vetyä raskaammilla atomeilla sen tuottamat tulokset olivat huonoja. Lisäksi malli ei noudattanut Heisenbergin epämääräisyysperiaatetta, jonka mukaan hiukkasen paikkaa ja nopeutta ei voida samanaikaisesti tuntea tarkasti.

## 2.2 Kvanttimekaniikan vetyatomi

Klassisen mekaniikan ongelmat pienten massojen käsittelyssä johtivat uuden teorian tarpeeseen. Ajatus aineen aaltoluonteesta ja Planckin kvanttiteoria johtivat kvanttimekaniikan syntyyn. Kvanttimekaniikassa systeemin tilan kuvaa *aaltofunktio*,  $\Psi(\mathbf{R}, t)$ , jossa vektori  $\mathbf{R}$  sisältää hiukkasten paikat ja  $t$  on aika. Se sisältää kaiken mahdollisen informaation systeemistä. Fysikaalisia suureita kuvataan Hermiittisillä operaattoreilla, joiden ominaisarvoina saadaan suureiden arvot. Aaltofunktio saadaan ratkaisuna Schrödingerin yhtälöstä

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.4)$$

jossa  $\hat{H}$  on energiaoperaattori eli Hamiltonin operaattori, joka riippuu vain paikkakoordinaateista. Atomin rakennetta tutkittaessa voidaan aaltofunktion ajasta ja paikasta riippuvat osat separoida, jolloin

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \psi(\mathbf{R})\theta(t), \quad (2.5)$$

saadaan kaksi yhtälöä

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

jossa  $E$  on systeemin energia ja

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar} \theta(t). \quad (2.7)$$

Vedynkaltaisen atomin tapauksessa Hamiltonin operaattori on

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_N^2}{m_N} + \frac{\nabla_e^2}{m_e} \right) + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r_{12}}, \quad (2.8)$$

jossa alaindeksit N ja e viittaavat ytimeen ja elektroniin. Yhtälö 2.8 riippuu kuudesta paikkakoordinaatista. Tehdään muuttujanvaihto, jossa kuvataan systeemin massakeskipisteen paikkaa kolmella karteesisella koordinaatilla, ja ytimen ja elektronin keskinäisiä paikkoja kolmella koordinaatilla: niiden välinen etäisyys,  $r_{12}$ , ja kaksi kulmaa,  $\vartheta$  ja  $\varphi$ . Ulkoisen potentiaalin puuttuessa massakeskipisteen liikkeellä ei ole vaikutusta atomin sisäiseen rakenteeseen, joten vedynkaltaisen atomin sisäisen rakenteen Schrödingerin yhtälö voidaan lausua [6]

$$\frac{1}{r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} r_{12} \psi + \frac{1}{r_{12}^2} \Lambda^2 \psi + \frac{Ze^2 \mu}{2\pi\epsilon \hbar^2 r_{12}} \psi = - \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right) \psi, \quad (2.9)$$

jossa  $\Lambda^2$  on operaattori, joka vaikuttaa vain kulmamuuttujiin  $\vartheta$  ja  $\varphi$ . Separoidaan aaltofunktio etäisyydestä sekä kulmista riippuviin osiin

$$\psi(r_{12}, \vartheta, \varphi) = R(r_{12})Y(\vartheta, \varphi). \quad (2.10)$$

$Y$  on operaattorin  $\Lambda^2$  ominaisfunktio ja

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y, \quad l \in \mathbb{Z}_+, \quad (2.11)$$

jossa  $l$  on ei-negatiivinen kokonaisluku jota kutsutaan nimellä liikemäärämomenttikvanttiluku. Järjestellään yhtälön 2.9 termit uudelleen ja merkitään  $r_{12}R = u$ , jolloin saadaan pelkästään ytimen ja elektronin välisestä etäisyydestä riippuva, ns. radiaalinen differentiaaliyhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr_{12}^2} + \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r_{12}} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_{12}^2} \right) u = Eu, \quad (2.12)$$

missä  $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$  on vetyatomin redusoitu massa

Vetyatomin ajasta riippumaton radiaalinen Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista,

jolloin ominaisarvoiksi, eli energian arvoiksi saadaan [4]

$$E_n = - \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \right)^2 \frac{\mu}{2n^2} = - \frac{Z^2\mu e^4}{8\epsilon^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.13)$$

Havaitaan, että vedynkaltaisen atomin energia ei riipu kvanttiluvusta  $l$ . Kun elektronin massa korvataan elektronin ja ytimen redusoidulla massalla kaavassa 2.3 havaitaan, että Schrödingerin kvanttimekaniikka tuottaa samat energian arvot Bohrin atomimallin kanssa!

Bohrin atomimallissa elektronit kiertävät ydintä ympyräratoja pitkin. Missä sitten kvanttimekaanisen atomin elektronit lymyilevät?

Kun energian arvot (2.13) tunnetaan, voidaan aaltofunktion radiaalinen osa ratkaista yhtälöstä 2.12. Vastaavasti kulmista riippuva osa saadaan ratkaistua yhtälöstä 2.11. Pitkähkön kaavanpyörittelyn jälkeen elektronin energioita  $E_n$  vastaavat aaltofunktiot saadaan ratkaistua. Ratkaisuista saadaan todennäköisyysjakaumia, jotka kuvaavat elektronin paikkaa, eli orbitaaleja. Elektronin tilan määräävät neljä kvanttilukua:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  ja  $m_s$ . Näiden mahdolliset arvot ja nimet löytyvät taulukosta 2.1.

**Taulukko 2.1** Vedynkaltaisten atomien elektronien kvanttilukujen mahdolliset arvot

<b>Pääkvanttiluku</b> kertoo elektronin energian	$n$	1, 2, 3, ...
<b>Liikemäärämomenttikvanttiluku</b> kertoo elektronin liikemäärämomentin	$l$	0, 1, 2, ..., $n - 1$
<b>Magneettinen kvanttiluku</b> kertoo elektronin magneettisen momentin	$m_l$	0, $\pm 1$ , $\pm 2$ , ..., $\pm l$
<b>Spin-kvanttiluku</b> kertoo elektronin spinin suunnan	$m_s$	$\pm \frac{1}{2}$

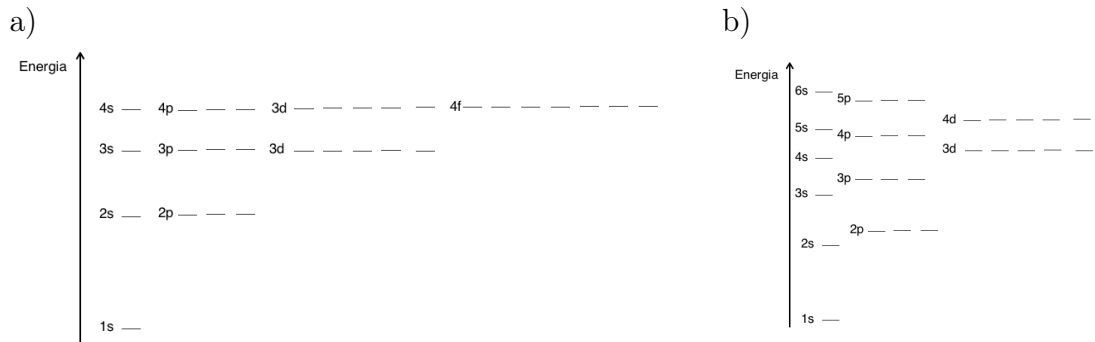
Koska pääkvanttiluku  $n$  määrää yksin vetyatomin elektronin energian, jokaista pääkvanttiluvun arvoa vastaa  $2n^2$  samanenergistä eli degeneroitunutta tilaa.

## 2.3 Monielektroninen atomi

Monielektronisen atomin elektronirakennetta tutkittaessa on otettava huomioon elektronien ja ytimen välisen vuorovaikutuksen lisäksi myös elektronien välinen vuorovaikutus. Laskennallisten sekä kokeellisten tutkimusten perusteella on havaittu, että monielektronisten atomien energiatiloja voidaan yleensä kuvata riittävän hyvin vedynkaltaisen atomin kvanttiluvuilla ja vastaavanlaisilla orbitaaleilla. Suurim-  
pana erona vedynkaltaiseen atomiin on pääkvanttilukuun  $n$  liittyvien energiatilojen



pilkkoutuminen. Pienempi liikemäärämomentti johtaa pienempään energiaan, kuten kuvasta 2.1 voidaan havaita.



**Kuva 2.1** a) Vedyinkaltaisen ja b) monielektronisen atomin energiatasokaavio. Jokaiselle tilalle mahtuu kaksi elektronia,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Mitä korkeammalle pääkvanttiluvulle atomin elektronit sijoittuvat, sitä lähempänä tilojen energiat ovat toisiaan. Näin ollen myös pääryhmiin liittyvät ominaisuudet eivät alempana jaksollisessa järjestelmässä ole yhtä selkeitä. Jalokaasut kuten helium ja neon eivät huoneenlämmössä muodosta yhdisteitä, mutta esimerkiksi xenon, joka on jalokaasu, muodostaa tietyissä olosuhteissa vakaita yhdisteitä muiden atomien, pääasiassa fluorin kanssa. [7]

### 3. KEMIALLINEN SIDOS

Atomien väliset sidokset tekevät kiinteiden aineiden sekä molekyylien olemassaolon mahdolliseksi. Sidokset ja niiden luonne määräävät suurelta osin aineen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Tällaisia ovat muun muassa ruokasuolan kovuus ja vesiliukoisuus, kuparin hyvä sähkönjohtavuus ja korkea sulamispiste sekä hiilen ominaisuudet, jotka mahdollistavat elämän maapallolla.

Sidosten muodostumista ohjaa atomien pyrkimys energeettisesti edullisempaan elektronirakenteeseen. Erityisen vakaa elektronirakenne on silloin, kun suurinta pääkvanttiluvun arvoa vastaavalla  $p$ -orbitaalilla on kuusi elektronia. Yleisesti ottaen  $p$ -orbitaalin ja sitä seuraavan orbitaalin energiaero on varsin suuri. Tällainen elektronirakenne on jalokaasuilla (jalokaasurakenne), jotka eivät luonnossa juurikaan muodosta yhdisteitä. Muiden atomien sidosten muodostumista ohjaa niiden pyrkimys kohti vastaavaa tilaa.

#### 3.1 Ionisidos

Tarkastellaan esimerkkinä natriumatomi. Natriumin järjestysluku on 11, joten sillä on 11 elektronia. Sen elektronikonfiguraatio on

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1.$$

Luovuttamalla yksinäisen  $3s$ -elektroninsa natrium saavuttaa vakaan jalokaasurakenteen. Tämä elektroni irtoaakin Na-atomista hyvin helposti ja sen vuoksi metallinen natrium onkin erittäin reaktiivinen. Na esiintyykin luonnossa aina yhdisteissä positiivisena  $\text{Na}^+$ -ionina.

Yleisesti ottaen metalliatomeilla on yleensä 1–3 “ylimääräistä”, helposti irtoavaa ulkoelektronia, jotka luovuttamalla ne saavuttavat vakaan jalokaasurakenteen ja muodostavat positiivisesti varautuneita ioneja.

Vastaavastti halogeeniatomeilta (ryhmä 17., VII pääryhmä) puuttuu yksi elektroni jalokaasurakenteesta. Esimerkiksi klooriatomilla on 17 elektronia ja sen elektroni-

konfiguraatio on

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5.$$

Halogeeniatomit ottavatkin hyvin helposti vastaan yhden elektronin, jolloin ne saavuttavat ns. jalokaasurakenteen. Tällöin klooriatomista tulee negatiivisesti varautunut kloridi-ioni,  $\text{Cl}^-$ , jonka elektronirakenne vastaa argonatomia. Sähköinen veto-voima positiivisen ja negatiivisen ionin välillä saa aikaan ionisidoksen, jolloin syntyy ruokasuolaa,  $\text{NaCl}$ .

## 3.2 Miten metalliatomit sitoutuvat toisiinsa?

Kuten edellä todettiin, metaliatomit luovuttavat herkästi ulkoelektroninsa saavuttaakseen jalokaasurakenteen. Näin muodostuu positiivisesti varautuneita ioneja. Coulombin voiman vuoksi nämä ionit hylkivät toisiaan. Kokemuksesta kuitenkin tiedämme, että kuparista tehty löylykauha ja raudasta tehdyt rataakiskot ovat kiinteitä kappaleita, eli metalliatomien täytyy sitoutua toisiinsa. Metalliatomien välinen sidos on yleensä varsin vahva. Tämän vuoksi metalleilla on yleensä korkea sulamis- ja kiehumispiste. Myös metallien tiheys on suuri, mikä kertoo siitä, että kiinteässä olomuodossa metalliatomit ovat lähellä toisiaan.

Metallisidos muodostuu ulkoelektroninsa luovuttaneiden metalliatomien välille. Nämä luovutetut ulkoelektronit jäävät edelleen metallikappaleeseen. Ne eivät kuulu millekään atomille, vaan jäävät ns. delokalisoituneiksi elektroneiksi. Niillä on negatiivinen varaus, joten ne sitovat positiivisesti varatut metalli-ionit toisiinsa. Delokalisoituneet elektronit voivat liikkua suhteellisen vapaasti metallikappaleessa, ja niiden vuoksi metallit johtavat hyvin sähköä.

## 3.3 Kovalenttinen sidos

Kolmas atomien välinen vahva sidostyyppi on kovalenttinen sidos. Se voi muodostua epämetalliatomien välille. Erona ioni- ja metallisidoksiin on siinä, että sidokseen osallistuvat atomit eivät luovuta elektroneitaan, vaan ne jakavat niitä. Esimerkiksi vesimolekyyli koostuu happiatomista ja kahdesta vetyatomista. Vetyatomit eivät luovuta elektroneitaan elektronegatiivisemmalle happiatomille, vaan ne siirtyvät atomien yhteisille molekyyliorbitaaleille.

Yhteistä näille kolmelle edellä esitellylle sidostyypille on se, että sidoksen muodostamiseen osallistuvat pääasiassa atomien valenssielektronit. Sen vuoksi tutkittaessa toisiinsa sitoutuneiden atomien ominaisuuksia on perusteltua kasitellä valenssielektroneita tarkemmin kuin sisäelektroneita.

## 4. KOHTI SUUREMPIA SYSTEEMEJÄ

Yksielektronisen, eli vedynkaltaisen atomin Schrödingerin yhtälö saatiin ratkaistua käyttämällä yritettä, jossa paikka- ja kulma-koordinaatit separoitiin. Kun elektronien määrää kasvatetaan, atomin kuvaamiseen tarvittavien koordinaattien määrää kasvaa. Jokaista elektronia varten tarvitaan kolme uutta koordinaattia. Jo kaksi elektronia sisältävän atomin Schrödingerin yhtälön ratkaisu analyyttisesti on mahdotonta, puhumattakaan suuremmista atomeista. Kuitenkin käytännössä kiinnostavissa systeemeissä on lähes aina useampia elektroneita sekä atomeita, joten yhtälön ratkaisemiseksi on kehitetty useita erilaisia menetelmiä. Käytetyimmät menetelmät voidaan jakaa kolmeen ryhmään: tiheysfunktionaaliteoria *ab initio*-, ja kvantti-Monte Carlo-menetelmät.

### 4.1 Born–Oppenheimer-approksimaatio

Kaikki aine jonka kanssa vuorovaikutamme koostuu atomeista. Kuten edellä todettiin, atomit koostuvat ytimistä ja niiden ympärillä olevista elektroneista. Nämä käyttäytyvät toisiinsa verrattuna hyvin eri tavoin. Tämä johtuu niiden massaerosta. Elektronin lepomassa  $m_e \approx 9,109 \times 10^{-31}$  kg, kun taas kevyimmän ytimen eli protonin massa  $m_p \approx 1,67 \times 10^{-27}$  kg. Massaero on siis yli tuhatkertainen vety-ytimen hyväksi. Näin ollen elektroni liikkuu huomattavasti ydintä nopeammin. Siksi on perusteltua olettaa, että elektronit mukautuvat välittömästi ydinten liikkeisiin. Seurauksena tästä Schrödingerin yhtälöstä voidaan erottaa ydinten ja elektronien liikkeet toisistaan. Eli ydinten paikat voidaan kiinnittää, kun tarkastellaan elektronien liikkeitä. Tätä likimääräistystä kutsutaan Born–Oppenheimer-approksimaatioksi. Merkitään liike-energiaoperaattoreita  $\hat{T}$  ja potentiaalienergiaoperaattoreita  $\hat{V}$  ja separoidaan aaltofunktio vain elektroneista sekä vain ytimistä riippuviin osiin. Nyt Schrödingerin yhtälö on [8]

$$\left( \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} \right) \psi_e \psi_N = E \psi_e \psi_N, \quad (4.1)$$

jossa liike- ja potentiaalienergiaoperaattorit, sekä elektroninen aaltofunktio  $\psi_e$  sisältävät kaikki elektronit ja alaindeksit  $e$  ja  $N$  viittaavat elektroneihin ja ytimiin.

Järjestellään termit uudelleen, jolloin saadaan

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N}\right) \psi_e = \left(E - \frac{\left(\hat{T}_N + \hat{V}_{N,N}\right) \psi_N}{\psi_N}\right) \psi_e. \quad (4.2)$$

Pelkästään ytimien paikoista riippuvat termit ovat elektronien liikettä tutkittaessa vakioita, joten merkitään

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N}\right) \psi_e = E_e \psi_e. \quad (4.3)$$

Tästä saadaan ratkaisuksi elektronien aaltofunktio sekä energia, jotka riippuvat parametrisesti ytimien paikoista.

Kun halutaan tarkastella ydinten liikettä, lasketaan elektroninen energia eri ydin-konfiguraatioilla, ja sovitetaan tähän dataan potentiaalienergiafunktio, jota kuvaa operaattori  $\hat{V}_{N,N}$ . Nyt ydinten Schrödingerin yhtälö voidaan lausua

$$\left(\hat{T}_N + \hat{V}_{N,N}\right) \psi_N = E_N \psi_N. \quad (4.4)$$

Tässä työssä tutkittiin atomien energioita, joten laskuissa ytimiä käsiteltiin staattisina. Potentiaalienergiapinnat laskettiin Born–Oppenheimer-approksimaatiota käyttäen, mutta kaksiatomisten molekyylien rakenteita tutkittaessa kaikkien hiukkasten annettiin liikkua vapaasti eli ilman Born–Oppenheimer-approksimaatiota.

## 4.2 Ab initio -menetelmät

Latinankielistä alkuperää oleva sanonta *ab initio* tarkoittaa englanniksi “from the beginning” [9], ja vapaasti suomennettuna “alusta alkaen.” Näitä menetelmiä yhdistää se, että niissä ei käytetä mitään kokeellisia parametrejä (muutamaa luonnonvakioita lukuunottamatta), vaan lähtökohtana käytetään ainoastaan kvanttimekaniikan perusteita eli Schrödingerin yhtälöä ja ns. Paulin periaatetta, jonka mukaan kahta elektronia, tai tarkemmin kahta identtistä fermionia ei voi olla samalla tilalla. [4] Näillä menetelmillä selvitetään elektroniverhon ominaisuuksia, joten alkuoletuksena pidetään Born–Oppenheimer-approksimaatiota.

*Ab initio* -menetelmien perustana on Hartree–Fock-menetelmä (HF). Siinä  $n$  elektronin ongelma separoidaan siten, että ratkaistavaksi jää  $n$  kappaletta yhden elektronin ongelmia. Elektronin  $i$  tilaa kuvataan yhtälöllä [10]

$$\left(\hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{N,e_i} + \hat{v}_{\text{HF}}(i)\right) \chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad (4.5)$$

jossa  $\chi_i$  on yhden elektronin spin-orbitaali ja  $\epsilon_i$  sen energia. Elektronien väliset vuorovaikutukset on koottu potentiaaliin  $\hat{v}_{\text{HF}}(i)$ , jota käsitellään vakiona muiden elektronien suhteen. Näin ollen elektroni liikkuu muiden elektronien sekä ytimien muodostamassa staattisessa kentässä. Koko systeemin elektronisen aaltofunktion yrittäenä on ns. Slaterin determinantti

$$\psi_e(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (4.6)$$

HF-menetelmän ratkaisut saadaan iteroimalla:

- 1) Tehdään alkuarvaus potentiaaleille  $\hat{v}_{\text{HF}}(i)$
- 2) Ratkaistaan elektronien spin-orbitaalit yksi kerrallaan
- 3) Lasketaan spin-orbitaalien avulla uudet  $\hat{v}_{\text{HF}}(i)$

Toistetaan vaiheita 2 ja 3 kunnes konvergoitukriteerit täyttyvät.

HF-laskut ovat yleisesti ottaen todella nopeita ja niillä saadaan kohtalainen arvio energialle sekä aaltofunktiolle. Toisaalta menetelmässä ei huomioida elektronien välistä korrelaatioenergiaa, eikä sen vuoksi tarkkoja tuloksia yleensä saada. Menetelmää voidaan parantaa ottamalla laskuun mukaan useampia Slaterin determinantteja. Niitä saadaan muodostamalla funktioita, joissa yksi tai useampi elektroni on viritetty virtuaalisille orbitaaleille. Tässä työssä käytettiin Coupled Cluster -menetelmää (CC), jossa viritystilat muodostetaan klusterioperaattorilla [11]

$$|\text{CC}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots} |\text{HF}\rangle, \quad (4.7)$$

jossa  $\hat{T}_i$  on operaattori, joka virittää  $i$  elektronia toiselle tilalle. Erilaisia approksimaatioita saadaan katkaisemalla sarja eri kohdista. CCSD(T)-menetelmässä (Coupled Cluster Singles, Doubles and perturbative Triples) menetelmässä laskuun sisältyy yhden, kahden ja häiriöteorian avulla lasketut tärkeimmät kolmen elektronin viritykset. Coupled Cluster -menetelmä on laskennallisesti erittäin raskas, joten sen käyttö rajoittuu käytännössä vain pieniin, vain muutamia kymmeniä elektroneita sisältäviin systeemeihin. Kuitenkin käytettynä riittävän suuren kantajoukon, kuten Dunningin korrelaatiokonsistenttien, polarisaation sisältävien (cc-pVXZ) kantajoukkojen [12, 13] kanssa, sillä voidaan tuottaa hyviä tuloksia.

### 4.2.1 Tiheysfunktionaaliteoria

Suurempia systeemejä, kuten esimerkiksi kiinteitä aineita tutkittaessa joudutaan käyttämään toisenlaisia menetelmiä. Tällainen on esimerkiksi tiheysfunktionaaliteoria (DFT, *Density Functional Theory*), jossa elektroneita kuvataan tiheysfunktionaaleilla. [14] DFT-menetelmien laskentatarkkuus on tyypillisesti CC-menetelmiä heikompi, mutta hyvän skaalautuvuutensa ansiosta ne soveltuvat hyvin suurten systeemien tutkimiseen.

## 4.3 Polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmä

Professori Tapio Rantalan ryhmässä on tehty huomattava määrä tutkimusta polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmää käyttäen. [15, 16, 17] Menetelmän vahvuus on se, että se mahdollistaa systeemien tarkastelun äärellisessä lämpötilassa. Seuraavassa on käytetty lähteinä pääasiassa Ilkka Kylänpään väitöskirjaa [18] sekä Juha Tiihosen diplomityötä [19].

### 4.3.1 Tiheysoperaattori

Tarkastellaan Schrödingerin yhtälön ajasta riippuvaa differentiaaliyhtälöä 2.7. Se voidaan ratkaista, jolloin saadaan

$$\theta(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}. \quad (4.8)$$

Sijoitetaan tämä aaltofunktioon (2.10), ja tällöin ajasta ja paikasta riippuva ominaistilan aaltofunktio on

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \psi(\mathbf{R})e^{-\frac{iE}{\hbar}t}. \quad (4.9)$$

Miten systeemi kehittyy ajan kuluessa? Olkoon systeemi alussa ( $t = t_0$ ) tilassa  $\Psi(\mathbf{R}, t_0)$ . Ajassa  $t$  systeemi on siirtynyt tilaan

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R}, t) &= \psi(\mathbf{R})e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t} \\ &= \psi(\mathbf{R})e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t_0}e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)} \\ &= \Psi(\mathbf{R}, t_0)e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Näin on rakennettu operaattori, joka kuvaa systeemin kehityksen ajassa. Merkitään tätä aikaevoluutio-operaattoria

$$\hat{U}(t - t_0) = e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)}. \quad (4.11)$$

Valitaan  $t_0 = 0$ . Nyt aikaevoluutio-operaattorin avulla voidaan kuvata todennäköisyyttä sille, että systeemi siirtyy tilasta  $\mathbf{R}$  tilalle  $\mathbf{R}'$ :

$$G(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t) = \langle \mathbf{R} | \hat{U}(t) | \mathbf{R}' \rangle. \quad (4.12)$$

Otetaan käyttöön *imaginäärinen aika* -muuttuja  $\beta = \frac{it}{\hbar}$ , jolloin saadaan aikaevoluutio-operaattori muotoon [18]

$$\hat{\rho}_\beta = \hat{U}(-i\hbar\beta) = e^{-\beta H}. \quad (4.13)$$

Operaattori  $\hat{\rho}$  on tiheysoperaattori, jonka avulla saadaan määritettyä tiheysmatriisi

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}_\beta | \mathbf{R}' \rangle. \quad (4.14)$$

Kvanttistatistiikassa muuttuja  $\beta = \frac{1}{kT}$ , jossa  $k$  on Boltzmannin vakio ja  $T$  on lämpötila.

### 4.3.2 Metropolis Monte Carlo -algoritmi

Metropolis Monte Carlo -algoritmi on perustana monille erilaisille sovelluksille. Tutkittaessa kvanttimekaanisia systeemejä lähtökohtana on tilaa  $\mathbf{R}$  vastaava todennäköisyys

$$\frac{1}{q} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta), \quad (4.15)$$

jossa  $q$  on systeemin partitiofunktio. Tarkempi kuvaus partitiofunktioista löytyy Ilkka Kylänpään väitöskirjasta [18]. Tasapainotilassa siirtymän tilalta  $\mathbf{R}$  tilalle  $\mathbf{R}'$  todennäköisyys on yhtä suuri kuin vastakkaisuuntaisella siirtymällä, joten

$$P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \frac{1}{q} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta) = P(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}) \frac{1}{q} \rho(\mathbf{R}', \mathbf{R}'; \beta) \quad (4.16)$$

Partitiofunktio on molemmille tiloille sama, joten ne voidaan supistaa. Siirtymän todennäköisyys voidaan kirjoittaa tulona

$$P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'), \quad (4.17)$$

jossa  $T$  on yleinen näytteistystodennäköisyys ja  $A$  on siirtymän hyväksymistodennäköisyys. Sijoitetaan nämä yhtälöön 4.16, ja ratkaistaan siirtymien hyväksymistodennäköisyyksien suhde

$$\frac{A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{A(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} = \frac{T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}) \rho(\mathbf{R}', \mathbf{R}'; \beta)}{T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta)} = g(\mathbf{R}' | \mathbf{R}) \geq 0. \quad (4.18)$$



Metropolis-algoritmi koostuu neljästä vaiheesta:

- 1) Luodaan uusi yritetila  $\mathbf{R}'$  käyttämällä  $T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$
- 2) Lasketaan  $g(\mathbf{R}'|\mathbf{R})$
- 3) Generoidaan satunnaisluku  $\xi \in [0,1]$
- 4) Jos  $\xi > g(\mathbf{R}'|\mathbf{R})$ , siirto hyväksytään, eli yritetilasta tulee uusi tila

Systeemin ollessa ergodinen, se saavuttaa lopulta termisen tasapainon. Näin ollen simulaatiota voidaan jatkaa, kunnes on saatu kerättyä riittävästi aineistoa.

### 4.3.3 Polkuintegraalin primitiiviapproksimaatio

Polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmässä systeemin tiheysmatriisi esitetään hiukkasten kaikkien mahdollisten reittien tulona. Viivästetty imaginääriaajan propagaattori eli tiheysmatriisi  $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta)$  kuvaa miten systeemi siirtyy tilasta  $\mathbf{R}$  tilaan  $\mathbf{R}'$  imaginääriaajan  $\beta$  aikana. Jaetaan  $\beta$  valitun aika-askeleen  $\tau$  mittaisiin osiin. Olkoon näitä osia  $M$  kappaletta, jolloin  $\beta = M\tau$ . Merkitään hiukkasten paikkoja eri aika-askeleilla  $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ . Näillä merkinnöillä  $\mathbf{R}$  ja  $\mathbf{R}'$  vastaavat tiloja  $\mathbf{R}_0$  ja  $\mathbf{R}_M$ . Valitaan lisäksi  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_M$ , jolloin saadaan suljettu polku. Nyt systeemin kehitys voidaan lausua polkuintegraalien avulla

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \iint \dots \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_{M-1} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1; \tau) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \tau) \dots \rho(\mathbf{R}_{M-1}, \mathbf{R}'; \tau) \quad (4.19)$$

Tarkastellaan kahden peräkkäisen tilan  $i$  ja  $j$  välistä tiheysmatriisia

$$\rho(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j; \tau) = \langle \mathbf{R}_i | e^{-\tau \hat{H}} | \mathbf{R}_j \rangle = \langle \mathbf{R}_i | e^{-\tau(\hat{T} + \hat{V})} | \mathbf{R}_j \rangle. \quad (4.20)$$

Koska liike- ja potentiaalienergiaoperaattorit eivät kommutoi, ei eksponenttifunktiota voida separoida. Sulkeet voidaan kuitenkin avata, ja näin saadaan muoto

$$\langle \mathbf{R}_i | e^{-\tau(\hat{T} + \hat{V})} | \mathbf{R}_j \rangle = \langle \mathbf{R}_i | e^{-\tau \hat{T}} e^{-\tau \hat{V}} e^{-\frac{\tau^2}{2} [\hat{T}, \hat{V}]} | \mathbf{R}_j \rangle. \quad (4.21)$$

Kun  $\tau$  on riittävän pieni, voidaan viimeinen eksponenttitermi jättää huomioimatta, koska se riippuu aika-askeleen toisesta potenssista. Näin voidaan tehdä ns. primitiiviapproksimaatio

$$e^{-\tau(\hat{T} + \hat{V})} \approx e^{-\tau \hat{T}} e^{-\tau \hat{V}}, \quad (4.22)$$

joka perustuu Trotterin kehitelmään [20]

$$e^{-\beta(\hat{T}+\hat{V})} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left( e^{-\tau\hat{T}} e^{-\tau\hat{V}} \right)^M, \quad (4.23)$$

jossa  $M = \frac{\beta}{\tau}$  on Trotterin luku. Trotterin kehitelmä pätee kuitenkin vain alhaalta rajoitetuille potentiaaleille, joten Coulombin potentiaalia (2.2) ei tässä voida suoraan käyttää, vaan sitä pitää muokata. [19] Tässä työssä Coulombin potentiaali on korvattu pseudopotentialilla, joka saa kaikissa pisteissä äärellisen arvon. Näin pseudopotentiali sopii sellaisena käytettäväksi primitiiviapproksimaation kanssa.

Näin saatua polkuintegraalin tiheysmatriisia voidaan käyttää systeemin tarkasteluun. Fysikaalisten operaattorien, kuten tässä työssä energian odotusarvoja voidaan näytteistää faasiavaruudessa numeerisilla menetelmillä. Lisäämällä laskentakapasiteettia, voidaan suureiden virheitä pienentää ja näin saavuttaa haluttu laskentatarkkuus. Lisäksi käyttämällä riittävän pieniä lämpötilan arvoja voidaan systeemi ekstrapoloida 0 K lämpötilaan. [17]

## 5. PSEUDOPOTENTIAALIT

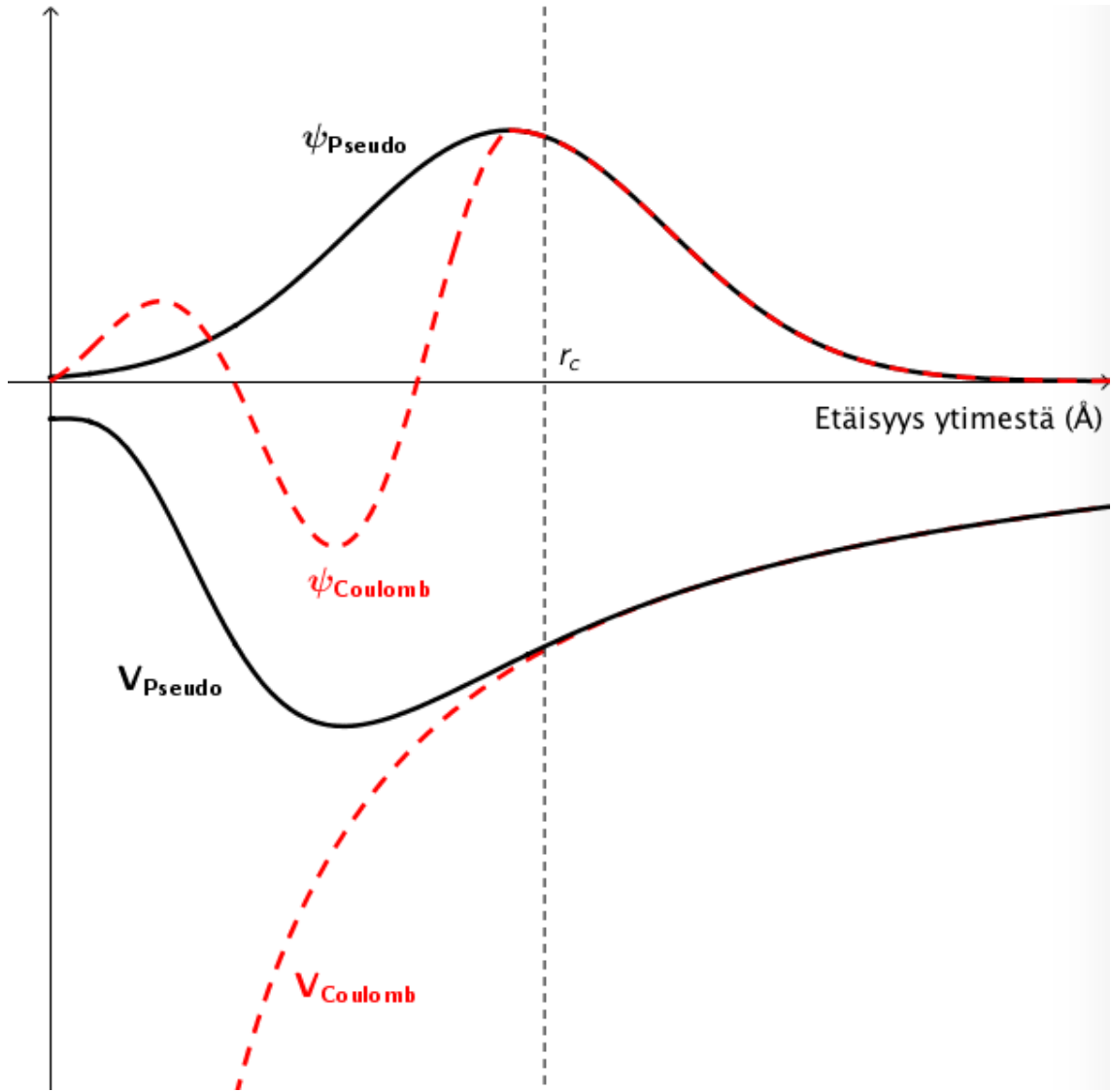
Kuten luvun 3 esimerkit osoittavat, atomien välisen sidoksen muodostumiseen osallistuvat lähes yksinomaan uloimman elektronikuoren elektronit, eli ne, joilla on suurin pääkvanttiluvun  $n$  arvo. Sisemmät elektronit yhdessä ytimen kanssa luovat ulkoelektroneille puitteet, joissa sidokset voivat muodostua. Esimerkiksi kaikilla hiili-ryhmän alkuaineilla on neljä ulkoelektronia, ja näin ollen ne pystyisivät muodostamaan neljä kovalenttista sidosta. Kuitenkin näistä vain hiili on epämetalli, pii sekä germanium ovat puolimetalleja ja tina sekä lyijy metalleja. [7] Jaksollisen järjestelmän reunoilla saman ryhmän alkuaineiden eroavaisuudet eivät ole yhtä suuria ja alkalimetallit, halogeenit sekä jalokaasut ovatkin kemiallisesti hyvin samankaltaisia omissa ryhmissään. Toki niidenkin reaktiivisuus muuttuu, kun siirrytään ryhmässä alaspäin.

Olkoon valenssielektronien lukumäärä  $N_v$  ja ytimien lukumäärä  $N_n$ . Käyttämällä pseudopotentiaalia sekä Born–Oppenheimer-approksimaatiota, voidaan systeemin valenssielektronien Hamiltonin operaattori lausua [21]

$$\hat{H}_{\text{val}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_v} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \sum_{i<j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^{N_v} \sum_I^{N_n} V_{\text{pp}}^I(i). \quad (5.1)$$

Pseudopotentiaali,  $V_{\text{pp}}$ , on funktio, joka riippuu ainoastaan elektronin ja ytimen  $I$  välisestä etäisyydestä. Tällaisen potentiaalifunktion, sekä sitä vastaavan aaltofunktion, käyttäytymistä on esitetty kuvassa 5.1.

Tässä työssä käytettiin Burkatzkin, Filippin ja Dolgin pääryhmien alkuaineiden atomeille kehittämiä pseudopotentiaaleja. [21] Sama ryhmä on myös generoinut pseudopotentiaalit  $3d$ -siirtymämetalleille. [22] Nämä potentiaalit on suunniteltu käytettäväksi muissa kvantti-Monte Carlo -simuloinneissa, mutta niitä ei ole aiemmin yhdistetty PIMC-menetelmään. Toki PIMC-menetelmää on kokeiltu pseudopotentiaalien kanssa [23], mutta niiden käyttö on jäänyt vähäiseksi. Tässä työssä käytettyjen pseudopotentiaalien parametrit on laskettu optimoimalla atomien Hartree–Fock-menetelmällä laskettua energiaa. Näiden pseudopotentiaalien funktionaalinen



**Kuva 5.1** Havainnekuva pseudopotentiaalista. Katkaisusäteen  $r_c$  ulkopuolella pseudo-potentiaali vastaa Coulombin potentiaalia. Tällöin myös pseudopotentiaalin ja Coulombin potentiaalin avulla ratkaistut aaltofunktiot ovat yhteneviä.

muoto on

$$V_{\text{pp}} = V_{\text{loc}} + V_s + V_p + V_d + \dots \quad (5.2)$$

$$V_{\text{loc}} = -\frac{Z_{\text{eff}}}{r} + \frac{Z_{\text{eff}}}{r} \exp(-\alpha r^2) + Z_{\text{eff}} \alpha r \exp(-\beta r^2) + \gamma \exp(-\delta r^2) \quad (5.3)$$

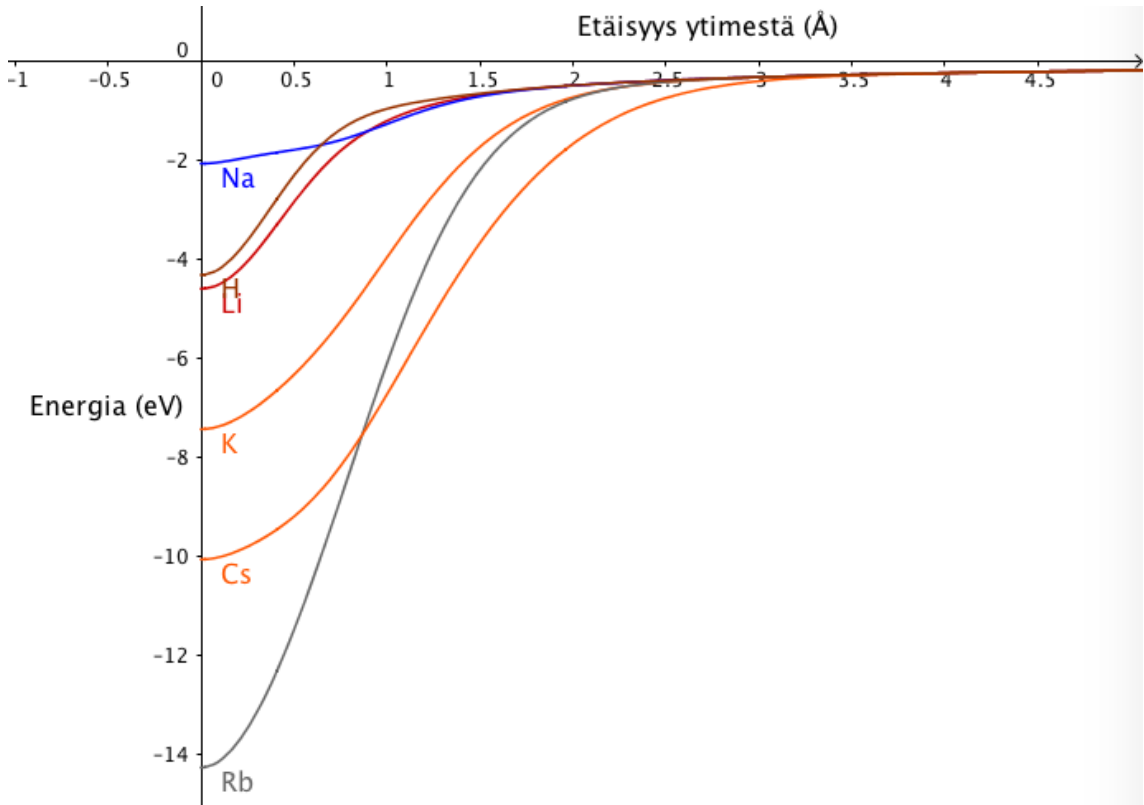
$$V_s = \zeta_s \exp(-\eta_s r^2) |0\rangle \langle 0| \quad (5.4)$$

$$V_p = \zeta_p \exp(-\eta_p r^2) |1\rangle \langle 1| \quad (5.5)$$

$$V_d = \zeta_d \exp(-\eta_d r^2) |2\rangle \langle 2| \quad (5.6)$$

Parametri  $Z_{\text{eff}}$  on ytimen sekä sisäelektronien sekä ytimen efektiivinen varausluku, eli se on sama kuin valenssielektronien lukumäärä. Näin ollen kaikilla alkalimetail-

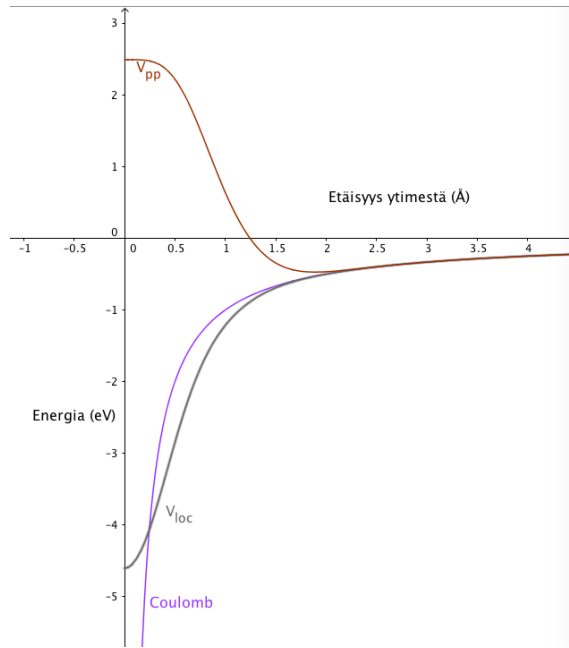
leilla  $Z_{\text{eff}} = 1$ , maa-alkalimetalleilla  $Z_{\text{eff}} = 2$  ja niin edelleen. Näin ollen kaavan 5.3 ensimmäinen termi vastaa valenssielektronien kokemaa Coulombin potentiaalia, joka aiheutuu ytimestä sekä sisäelektroneista. Kaavan loput termit mallintavat sisäelektronien jakautumista ytimen ympärille. Yhdessä nämä termit muodostavat ns. lokaalin potentiaalin ( $V_{\text{loc}}$ ), joka on atomin kaikille valenssielektroneille sama. Alkalimetallien pseudopotentiaalien lokaaliosat on esitetty kuvassa 5.2.



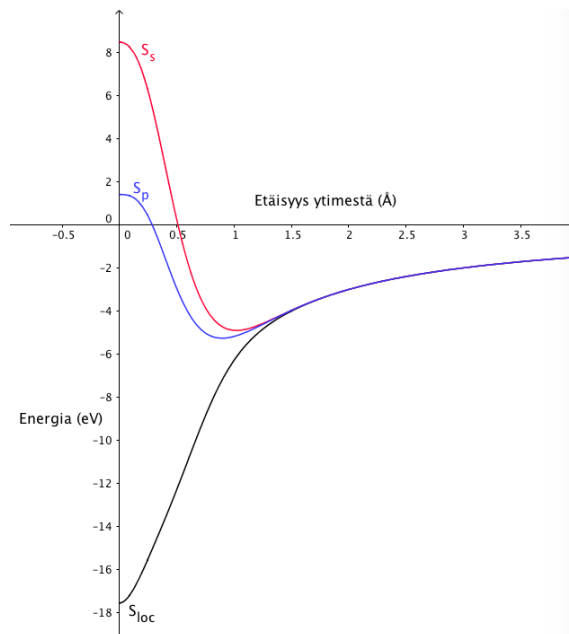
**Kuva 5.2** Tässä työssä käytettyjen alkalimetallien pseudopotentiaalien lokaaliosat.

Pseudopotentiaali leventää potentiaaliuoppaa. Se saa myös äärellisen arvon kun  $r \rightarrow 0$ , joten Trotterin kehittämään liittyvä ongelma saadaan tällä tavoin vältettyä.

Pseudopotentiaalin jälkimmäinen osa kaavassa 5.2 on ns. projektio-osa. Projektio-osan tarkoitus on tehdä valenssielektronien aaltofunktioista ortogonaalisia sisäelektronien kanssa. Näin ollen valenssikuoren  $s$ -elektronien pseudopotentiaali koostuu lokaaliosasta sekä  $s$ -projektioista (kaava 5.4). Vastaavasti valenssikuoren  $p$ -elektronien pseudopotentiaaleissa on lokaaliosa ja  $p$ -projektio (kaava 5.5). Poikkeuksen tähän tekevät toisen jakson atomit. Niiden pseudopotentiaalilla korvattava sisäosa koostuu ainoastaan kahdesta  $s$ -elektronista, jolloin  $p$ -projektiota ei tarvita. Kuvissa 5.3 ja 5.4 on esitetty litium- ja rikkiatomin pseudopotentiaalin lokaaliosa sekä projektiot.



**Kuva 5.3** Litiumin pseudopotentialin lokaaliosa ( $V_{loc}$ ), lokaaliosa + s-projektio ( $V_{pp}$ ) ja Coulombin potentiaali, jossa  $Z = 1$ .



**Kuva 5.4** Rikin pseudopotentialin lokaaliosa ( $S_{loc}$ ), lokaaliosa + s-projektio ( $S_s$ ) ja lokaaliosa + p-projektio ( $S_p$ ).

Tässä työssä käytetyssä mallissa elektroneita ei ole mahdollista käsitellä eri tavoilla. Koska malli ei tee eroa  $s$ - ja  $p$ -elektronien välillä, on kaikilla elektroneilla oltava sama potentiaalienergiaoperaattori. Tässä työssä pseudopotentiaalina on käytetty kaikille atomeille lokaaliosaa sekä  $s$ -osaa (kaava 5.3, 5.4)

$$V_{\text{pp}} = V_{\text{loc}} + V_s, \quad (5.7)$$

eli kaikkia elektroneita on käsitelty samalla tavalla.

## 6. SOVELLUTUKSET

### 6.1 Atomit

Tässä työssä laskettiin kaikkien pääryhmiin kuuluvien jaksojen 2–6 alkuaineiden atomien energiat, sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat, käyttämällä PIMC-menetelmää ja edellä kuvattuja pseudopotentiaaleja. Käytetään menetelmästä lyhennettä PIMC-pp. Kaikissa laskuissa käytettiin PIMC-parametrien arvoja: aika-askel  $\tau = 0,1$  ja lämpötila  $T = 300$  K. Alkuaineen A ensimmäinen ionisaatioenergia,  $E_1$ , on atomin ja sitä vastaavan positiivisen ionin energiaero:

$$E_1 = E(A^+) - E(A), \quad (6.1)$$

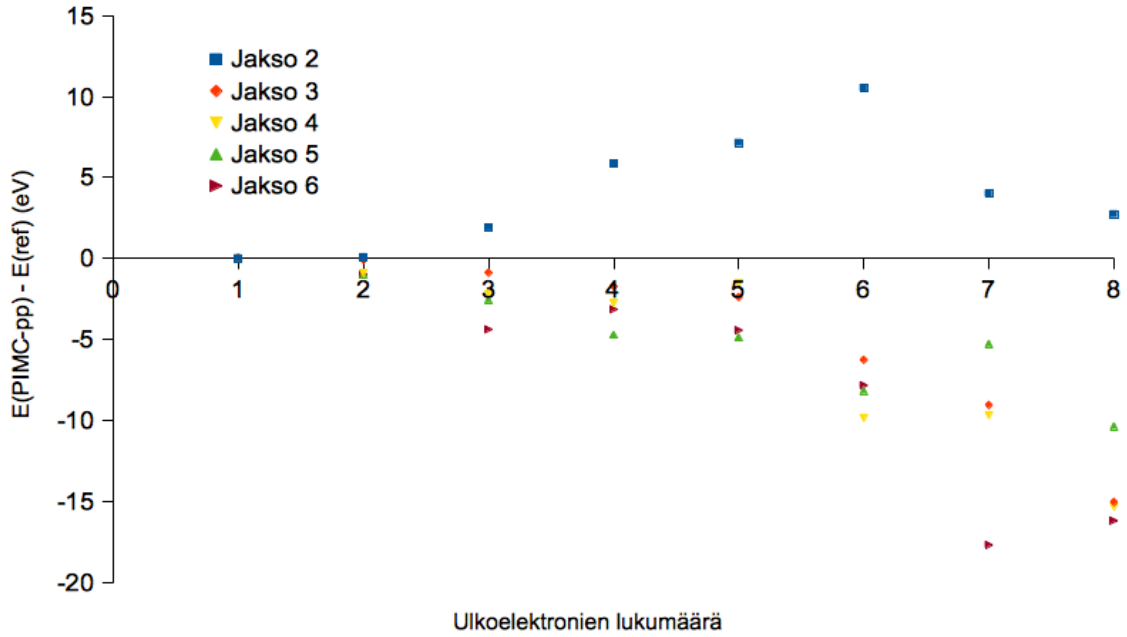
eli se energiamäärä, joka tarvitaan kun atomista poistetaan yksi elektroni. Näin laskuissa käsiteltävien elektronien määrä saatiin vähennettyä enintään kahdeksaan. Tuloksia verrattiin atomien energioiden osalta Burkatzkin ynnä muiden laskemiin Coupled Cluster -tuloksiin [24], jotka on laskettu samoja pseudopotentiaaleja käyttäen. Ionisaatioenergioiden vertailuarvot on otettu kokeellisista tuloksista. [25] Yleisesti ottaen tässä työssä käytetyllä menetelmällä saatiin hyvä vastaavuus atomien energioille verrattuna referenssilaskuihin. Atomien energioiden vertailu referenssilaskuihin [24] on esitetty kuvassa 6.1 ja ionisaatioenergioiden vertailu kokeellisiin tuloksiin on esitetty kuvassa 6.2.

#### 6.1.1 Pääryhmät 1 ja 2

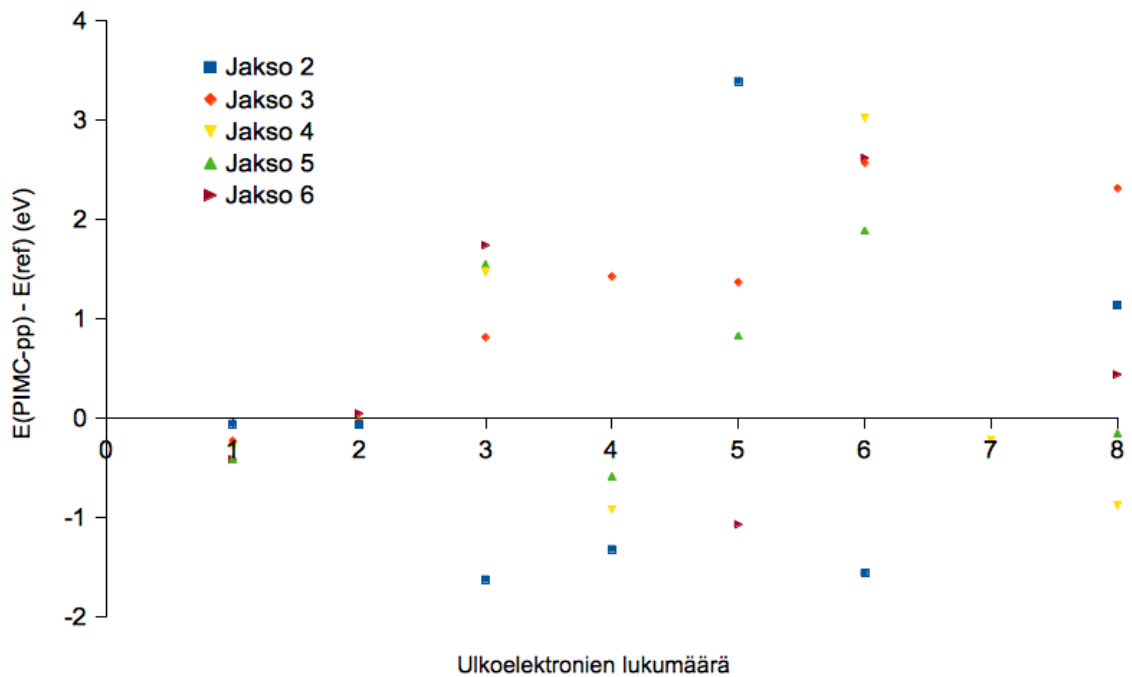
Alkalimetallien tulokset löytyvät liitteistä (taulukosta 1). Alkalimetallien kohdalla pseudopotentiaalilla korvataan yhtä ulkoelektronia lukuunottamatta atomin kaikki elektronit. Näin ollen riittää ratkaista kahden hiukkasen ongelma: ydin ja yksi elektroni. Käyttämällä Born–Oppenheimer-approksimaatiota hiukkasten määrä vähenee yhteen. Menetelmä tuottaakin todella hyvän vastaavuuden referenssilaskujen kanssa: kaikki lasketut energiat ovat alle 0,05 eV päässä vertailuarvoista.

Ionisaatioenergiaa laskettaessa tällä menetelmällä positiivinen ioni koostuu ainoastaan ytimeistä, joten sen elektroninen energia on 0 eV. Näin ollen ionisaatioenergia on





**Kuva 6.1** Tässä työssä laskettujen ja referenssilaskujen [24] atomien elektronisten energioiden erotukset.



**Kuva 6.2** Tässä työssä laskettujen ja referenssilaskujen [25] atomien ensimmäisten ionisaatioenergioiden erotukset. Kuvasta puuttuu fluori (56,998 eV), kloori (15,359), jodi (-10,723) ja astatiini (kokeellinen tieto puuttuu).

atomin energian vastaluku. Käytetty menetelmä hiukan aliarvioi ionisaatioenergiaa verrattuna kokeellisiin tuloksiin, mutta silti vastaavuus on hyvä.

Maa-alkalimetalliatomeilla on kaksi ulkoelektronia. Nämä elektronit ovat  $s$ -tilalla, joten niiden kuvaamiseen riittää pseudopotentiaalifunktion lokaaliosa sekä  $s$ -projektio (kaava 5.3). Beryllium- ja magnesiumatomien tässä työssä lasketut energiat vastaavat hyvin referenssilaskuja (taulukko 2). Energioiden erotukset ovat 0,086 ja  $-0,085$  eV. Siirryttäessä alaspäin jaksollisessa järjestelmässä PIMC-energia on noin 1 eV vertailulaskuja matalampi. Vastaava muutos näkyy alkalimetalleja lukuunottamatta kaikkien pääryhmien alkuaineilla.

Maa-alkalimetallien ionisaatioenergiat saadaan laskettua yli kertaluokkaa tarkemmin kuin alkalimetalleille. Laskutarkkuuden parantumiseen saattaa vaikuttaa maa-alkalimetallien valenssikuoren rakenne. Maa-alkalimetalli-ioneille jää yksi elektroni, joka pystyy mukautumaan elektronin poistamiseen ja näin ollen saadaan realistisempi kuva ionista kuin alkalimetallien tapauksessa.

### 6.1.2 Pääryhmät 13–18

Booriryhmästä (Ryhmä 13) eteenpäin atomeilla on valenssielektroneita kolme tai enemmän. Tässä työssä käytetyt pseudopotentiaalit on suunniteltu siten, että  $p$ -elektroneille pitäisi käyttää  $p$ -projektioita  $s$ -projektioiden sijaan. Kuitenkin laskentaohjelman teknisten rajoitusten vuoksi kaikkia elektroneja on käsiteltävä samalla tavalla. Siksi myös  $p$ -elektronien pseudopotentiaalina käytettiin lokaaliosaa sekä  $s$ -projektiota. Tässä työssä haluttiin kuitenkin kokeilla miten malli onnistuu kuvaamaan kaikkien pääryhmien alkuaineiden atomeita. Kuvista 6.1 ja 6.2 nähdään, että ulkoelektronien lukumäärän ollessa suurempi kuin kaksi, vastaavuus referenssienergioiden kanssa ei ole yhtä hyvä kuin alkali- ja maa-alkalimetalleilla. Pääosin vastaavuus on kuitenkin kohtuullisen hyvä, varsinkin ionisaatioenergioiden osalta. Ainoastaan halogeenien ionisaatioenergiat ovat epäjohdonmukaisia. Siinä missä bromin ionisaatioenergia saadaan laskettua 0,222 eV päähän kokeellisesta tuloksesta, fluorilla ja kloorilla erotus on suuri, yli 15 eV. Jodin ja astatiinin tapauksessa malli tuottaa negatiiviset ionisaatioenergiat.

Atomien energiota tarkasteltaessa kuvassa 6.1 havaitaan, että toisen jakson atomien energiat poikkeavat muista. Tässä työssä lasketut toisen jakson atomien energiat ovat korkeampia verrattuna vertailulaskuihin, kun taas muiden jaksojen atomien tapauksessa vertailuenergiat ovat korkeampia. Yksi mahdollinen selitys tällaiselle käyttäytymiselle saattaa liittyä pseudopotentiaalifunktioon. Toisen jakson atomien sisäelektronit ovat  $s$ -elektroneita ja näin ollen valenssikuoren  $p$ -elektroneille riittäisi pseudopotentiaalilokaaliosa. Muiden jaksojen atomien sisäosassa on myös  $p$ -elektroneita, joten tällöin tarvitaan myös  $p$ -projektiot. Kaikki PIMC-laskut on

laskettu kuitenkin  $s$ -projektioita käyttämällä. Tämä ero pseudopotentiaaleissa saattaisi selittää eron. Toinen virhelähde, joka on syytä mainita liittyy aika-askeleeseen. Liian pitkä aika-askel tuottaa tyypillisesti liian pieniä energioita käytettäessä energian laskemiseen termistä estimaattoria ja aika-askelta pienentämällä tulosten voisi olettaa paranevan.

## 6.2 Kaksiatomiset molekyylit

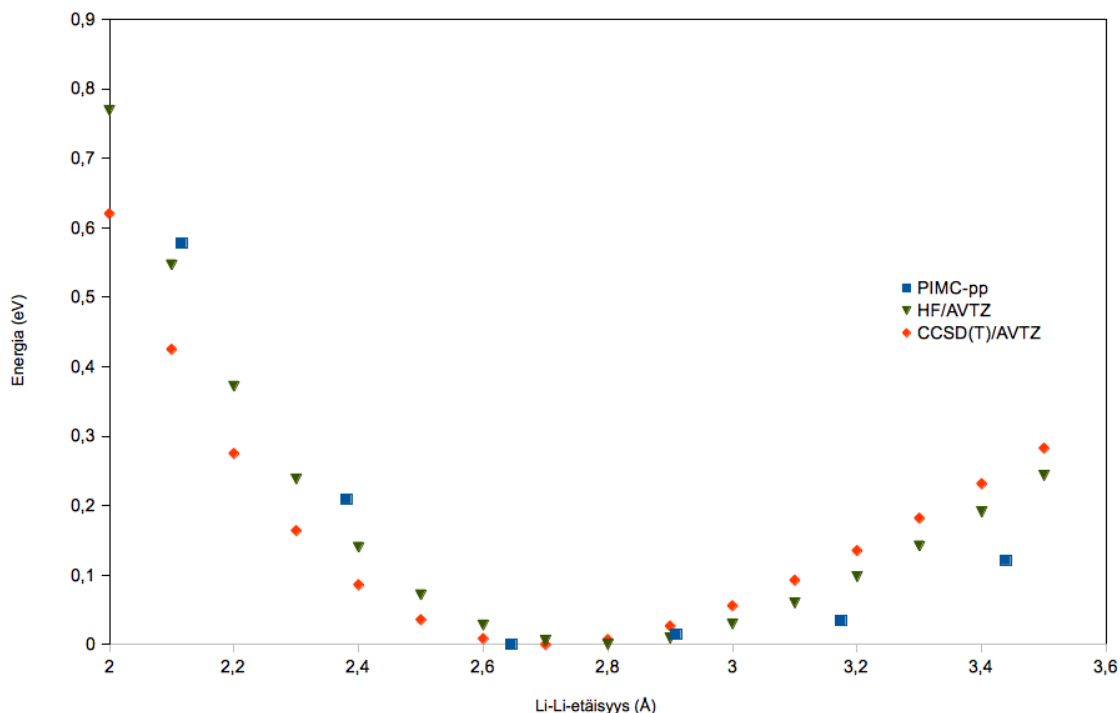
Atomien energiat saadaan laskettua tarkasti useilla menetelmillä. Sen vuoksi luonnollisesti uuden mallin olisi tärkeä tuottaa hyviä tuloksia myös useamman atomin systeemeille. Näin ollen mallin testaaminen myös suuremmille systeemeille on tarpeen. Siksi valittiin muutamia kaksiatomisia dimeerejä, joiden rakenne optimoitiin PIMC-pp-menetelmää käyttäen. Rakenneoptimointilaskuissa kaikkien hiukkasten, sekä elektronien että ytimien, on annettu liikkua vapaasti ja on etsitty sidospituus, joka minimoi dimeerin energian. Dimeerien rakenteet sekä energiat löytyvät taulukosta 6.1.

**Taulukko 6.1** Tässä työssä lasketut kaksiatomisten molekyyliden dissosiaatioenergiat sekä sidospituudet. Referenssitulokset on laskettu  $CCSD(T)/aug-cc-pVTZ$ -menetelmällä. Kaikki energiat ovat yksikössä eV ja sidospituudet yksikössä Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

	Li <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub>	LiH	NaH	HF	HCl
$D_e$ PIMC-pp	0,80	0,87	2,19	2,23	13,57	9,00
$D_e$ ref	1,06	0,75	2,47	2,08	5,80	4,40
$R_e$ PIMC-pp	2,92	3,17	1,82	1,94	0,94	1,30
$R_e$ ref	2,67	3,08	2,39	1,89	0,92	1,27

Alkalimetallidimeerien, Li<sub>2</sub> ja Na<sub>2</sub>, rakenteiden määrittäminen onnistui varsin hyvin. Näiden heikosti sidottujen systeemien sidospituudet ovat likimain 3 Å, ja PIMC-pp-menetelmällä laskettujen dimeerien sidospituudet ovat lähellä tätä. Menetelmä näyttäisi hiukan yliarvioivan sidospituutta, mutta silti vastaavuus referenssilaskujen kanssa on hyvä. Myös sidosenergiat saatiin laskettua lähelle vertailuenergioita.

Potentiaalienergiapinta kuvaa sitä, miten atomit vuorovaikuttavat Born–Oppenheimer-approksimaatiossa. Se saadaan ratkaistua laskemalla systeemin energia, kun ytimet on kiinnitetty eri etäisyyksille toisistaan. PIMC-pp-potentiaalienergiapinta laskettiin kuudella eri sidospituudella. Verrattaessa PIMC-pp-menetelmällä laskettua Li<sub>2</sub>-dimeerin potentiaalienergiapintaa *ab initio* -menetelmillä laskettuun (kuva 6.3) havaitaan, että PIMC-pp-dimeeri on hiukan heikommin sidottu kuin *ab initio* -menetelmillä laskettu.



**Kuva 6.3**  $\text{Li}_2$ -dimeerin potentiaalienergiapinta PIMC-pp- HF/*aug-cc-pVTZ*- ja CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-menetelmillä laskettuna. Kullakin menetelmällä saatua alinta (optimoitua) energiaa on käytetty energian nollatasona.

Hiukan vahvemmin sidotuille, alkalimetalli- ja vetyatomien muodostamille dimeereille, saatiin optimoitua sidottu rakenne. Vastaavuus *ab initio* laskujen kanssa on samalla tasolla kuin alkalimetallidimeerien tapauksessa. Jälleen natriumin energia ja sidospituus ovat hiukan lähempänä referenssilaskuja. Vetykloridin ja vetyfluoridin sidospituus oli lähes täsmälleen sama kuin CCSD(T)-laskuissa. Atomien ja etenkin ionisaatioenergioiden laskussa oli vaikeuksia halogeenien tapauksessa. Myös kaksiatomisten molekyylien sidosenergia on selvästi suurempi kuin vertailulaskuissa. Sidospituuksien arvot osoittavat kuitenkin, että halogeeniatomien elektronirakenne saadaan hyvin kuvattua pseudopotentialin avulla.

## 7. YHTEENVETO

Tässä työssä laskettiin pääryhmien alkuaineiden atomien energiat sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat käyttämällä PIMC-menetelmää, jossa sisäkuorten elektronit oli korvattu pseudopotentiaaleilla. Lisäksi laskettiin sidosenenergiat sekä sidospituu-  
det joillekin kaksiatomisille molekyyileille. Työn tarkoitus oli testata pseudopoten-  
tiaalien toimivuutta PIMC-menetelmän kanssa. Nämä ensimmäiset tulokset antavat  
lupauksia tulevaisuutta silmällä pitäen siitä, että menetelmää voitaisiin käyttää yhä  
raskaammille atomeille. Tällöin mitä tahansa atomia voitaisiin käsitellä laskuissa  
enintään kahdeksan elektronin ja ytimen systeiminä.

Seuraavana vaiheena menetelmän kehittämisessä on  $p$ -elektronien käsittely erikseen.  
Näille elektroneille voitaisiin käyttää omia pseudopotentiaaleja, joilla voitaisiin pa-  
rantaa atomin ja etenkin sidosten kuvaamista. Tämänhetkinen menetelmä ei salli  
 $s$ - ja  $p$ -elektronien erottelua, joten tämä käsittely vaatii lisätyötä. Kaikenkaikkiaan  
tässä työssä saadut tulokset ovat lupaavia ja avaavat mahdollisuuksia lisätutkimuk-  
selle.

# LÄHTEET

- [1] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38**, 114 (1965).
- [2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller ja E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [3] P. Schwerdtfeger. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *Chem. Phys. Chem.* **12**, 3143 (2011).
- [4] P. A. Tipler ja R. A. Llewellyn. *Modern Physics*, W. H. Freeman and Company, New York, NY, USA 4. painos, 2003.
- [5] M. Mansfield ja C. O'Sullivan. *Understanding Physics*, John Wiley & Sons, Chichester, Englanti, 1998.
- [6] P. Atkins ja R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, UK. 4. painos, 2007.
- [7] S. Zumdahl. *Chemical Principles*, Brooks/Cole, Belmont, CA, USA 6. painos, 2009.
- [8] T. Salmi. *Computational Study of Some Hydrogen Bonded Complexes*. Väitöskirja, Helsingin Yliopisto 2012.
- [9] Merriam-Webster-sanakirja, Saatavissa (Viitattu 23.2.2017):  
<https://www.merriam-webster.com/dictionary/ab%20initio>
- [10] A. Szabo ja N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, NY, USA, 1996.
- [11] T. Helgaker, P. Jørgensen ja J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, UK, 2004.
- [12] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [13] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. ja R. J. Harrison. Electron affinities of the first row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).

- [14] P. Hohenberg ja W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [15] I. Kylänpää, M. Leino ja T. T. Rantala. Hydrogen molecule ion: Path-integral Monte Carlo approach. *Phys. Rev. A* **76**, 052508 (2007).
- [16] J. Tiihonen, I. Kylänpää ja T. T. Rantala. Adiabatic and nonadiabatic static polarizabilities of H and H<sub>2</sub>. *Phys. Rev. A* **91**, 062503 (2015).
- [17] J. Tiihonen, I. Kylänpää ja T. T. Rantala. General polarizability and hyperpolarizability estimators for the path-integral Monte Carlo method applied to small atoms, ions, and molecules at finite temperatures. *Phys. Rev. A* **94**, 032515 (2016).
- [18] I. Kylänpää. *First-principles Finite Temperature Electronic Structure of Some Small Molecules*. Väitöskirja, Tampereen Teknillinen Yliopisto 2011.
- [19] J. Tiihonen, *Vedyn Stark-ilmiön ja polarisoituvuuksien mallintaminen polkuintegraali-Monte Carlo-menetelmällä*. Diplomityö, Tampereen Teknillinen Yliopisto 2014.
- [20] H.F. Trotter. On the product of semi-group of operators. *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545551 (1959).
- [21] M. Burkatzki, C. Filippi ja M. Dolg. Energy-consistent pseudopotentials for quantum Monte Carlo calculations. *J. Chem. Phys.* **126**, 234105 (2007).
- [22] M. Burkatzki, C. Filippi ja M. Dolg. Energy-consistent small core pseudopotentials for 3d-transition metals adapted to quantum Monte Carlo calculations. *J. Chem. Phys.* **129**, 164115 (2008).
- [23] K. P. Esler. *Advancements in the Path Integral Monte Carlo Method for Many-body Quantum Systems at Finite Temperature*. Väitöskirja, University of Illinois 2006.
- [24] M. Burkatzki, C. Filippi ja M. Dolg, Lisämateriaali artikkeliin [21], Saatavissa (Viitattu 18.5.2017): [http://people.sissa.it/~sorella/web/epaps\\_material1.html](http://people.sissa.it/~sorella/web/epaps_material1.html)
- [25] Nist-tietokanta, josta löytyvät viitteet alkuperäisiin töihin, Saatavissa (Viitattu 23.2.2017): <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/periodictable.htm>
- [26] R. Seppänen, S. Tiihonen, M. Kervinen, R. Korpela, L. Mustonen, A. Haavisto, M. Soininen ja K. Varho. *MAOL-taulukot*, Otava, Helsinki, 1996.

## LIITE A. ATOMIEN ENERGIAAT SEKÄ ENSIMMÄISET IONISAATIOENERGIAAT

**Taulukko 1** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) alkalimetalleille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_{\text{PIMC}}$	-5,330	-4,906	-4,049	-3,763	-3,475
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	0,012	0,048	-0,030	0,036	0,001
$E_{1,\text{PIMC}}$	5,330	4,906	4,049	3,763	3,475
$E_{1,\text{PIMC}} - E_{1,\text{ref}}$	-0,062	-0,234	-0,291	-0,414	-0,419

**Taulukko 2** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) maa-alkalimetalleille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E_{\text{PIMC}}$	-27,396	-22,389	-17,405	-16,140	-14,625
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	0,086	-0,085	-0,913	-0,953	-0,984
$E_{1,\text{PIMC}}$	9,254	7,610	6,061	5,671	5,255
$E_{1,\text{PIMC}} - E_{1,\text{ref}}$	-0,068	-0,036	-0,052	-0,024	0,043

**Taulukko 3** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) booriryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	B	Al	Ga	In	Tl
$E_{\text{PIMC}}$	-69,349	-53,616	-57,393	-52,506	-56,636
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	1,927	-0,874	-2,201	-2,549	-4,376
$E_{1,\text{PIMC}}$	6,669	6,795	7,464	7,331	7,845
$E_{1,\text{PIMC}} - E_{1,\text{ref}}$	-1,629	0,809	1,465	1,544	1,737



**Taulukko 4** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) hiiliiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
$E_{\text{PIMC}}$	-141,972	-104,217	-104,043	-92,990	-94,560
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	5,850	-1,722	-2,758	-4,709	-3,136
$E_{\text{I,PIMC}}$	9,937	9,573	6,977	6,754	3,320
$E_{\text{I,PIMC}} - E_{\text{I,ref}}$	-1,323	1,421	-0,923	-0,590	-4,097

**Taulukko 5** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) typpiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	N	P	As	Sb	Bi
$E_{\text{PIMC}}$	-259,517	-178,606	-168,440	-150,848	-149,493
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	7,141	-2,382	-1,545	-4,865	-4,430
$E_{\text{I,PIMC}}$	17,921	11,850	6,743	9,434	6,212
$E_{\text{I,PIMC}} - E_{\text{I,ref}}$	3,387	1,364	-3,046	0,826	-1,073

**Taulukko 6** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) happiryhmän alkuaineille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	O	S	Se	Te	Po
$E_{\text{PIMC}}$	-422,174	-281,957	-261,786	-225,541	-220,388
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	10,521	-6,259	-9,845	-8,161	-7,830
$E_{\text{I,PIMC}}$	12,054	12,925	12,770	10,892	11,028
$E_{\text{I,PIMC}} - E_{\text{I,ref}}$	-1,564	2,565	3,018	1,883	2,614

**Taulukko 7** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) halogeeneille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV. \*Radioaktiivinen alkuaine, jonka pitkäikäisimmän isotoopin  $^{210}\text{At}$  puoliintumisaika on 8,3 h.[26] Ionisaatioenergiaa ei ole mitattu.

	F	Cl	Br	I	At
$E_{\text{PIMC}}$	-654,308	-281,957	-371,263	-313,440	-315,290
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	3,997	-9,052	-9,675	-5,265	-17,693
$E_{\text{I,PIMC}}$	74,421	28,326	11,592	-0,272	-2,122
$E_{\text{I,PIMC}} - E_{\text{I,ref}}$	56,998	15,359	-0,222	-10,723	*

**Taulukko 8** Tässä työssä lasketut energiat ( $E_{\text{PIMC}}$ ) sekä ensimmäiset ionisaatioenergiat ( $E_{1,\text{PIMC}}$ ) jalokaasuille. Referenssilaskut löytyvät viitteestä [21] ja kokeelliset ionisaatioenergiat [25]. Kaikki energiat ovat yksikössä eV.

	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$E_{\text{PIMC}}$	-950,388	-591,098	-513,874	-430,637	-417,793
$E_{\text{PIMC}} - E_{\text{ref}}$	2,736	-15,042	-15,337	-10,352	-16,191
$E_{\text{I,PIMC}}$	22,694	18,068	13,116	11,973	11,184
$E_{\text{I,PIMC}} - E_{\text{I,ref}}$	1,129	2,308	-0,884	-0,157	0,435